

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開昭 61-106459

(43) 公開日 昭和61年(1986)5月24日

(51) Int. C1.<sup>5</sup>

C 0 4 B 35/56

識別記号

1 0 1

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/56 1 0 1

審査請求 有

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願昭60-128329

(22) 出願日 昭和60年(1985)6月14日

(71) 出願人 00000004  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目12番1号

(72) 発明者 鈴木 恵一郎  
神奈川県横浜市港北区太尾町405

(72) 発明者 小野 拓郎  
神奈川県横浜市旭区白根町1312-101

(72) 発明者 篠原 伸広  
神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

(74) 代理人 元橋 賢治

(54) 【発明の名称】高密度の炭化珪素質焼結体の製造方法

(57) 【要約】本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

## 【特許請求の範囲】

1、アルミニウム及び／又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムを成分として含む雰囲気のもとで焼成してなることを特徴とする高密度炭化珪素質焼結体。

2、雰囲気が不活性ガスを含む特許請求の範囲第1項の焼結体。

3、雰一気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第1項又は第2項の焼結体。

4、アルミニウム化合物粉末がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化物（A I 4 S i C 4）、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第3項の焼結体。

5、アルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体が、アルミニウムに換算して2～40重量%のアルミニウム及び／又はアルミニウム化合物を含む特許請求の範囲第3項の焼結体。

8、炭化珪素質成形体に含まれるアルミニウム化合物がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素（A I s S i C a）、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第1～5項いずれかの焼結体。

7、雰囲気がアルミニウムと珪素及び／又は炭素を成分として含む雰囲気である特許請求の範囲第1項の焼結古。

8、雰囲気が不活性ガスを含む特許請求の範囲第7項の焼結体。

9、雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末と珪素粉末、珪素化合物粉末、炭素粉末、炭素化合物粉末から選ばれる1つ又は2つ以上の粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第7項又は第8項の焼結体。

10、アルミニウム化合物粉末がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素（A I a S i C 4）、硼化アルミニウム。

リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲MS 9項の焼結体。

11、珪素化合物粉末が炭化珪素、シリカ、一酸化珪素から選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項のq濃弁。

12、炭素化合物がフェノール樹脂、ポリメチルフェニレンなどの高分子芳香族化合物から選ばれる1つ又は2

つ以上である特許請求の範囲第9項の焼結体。

13、アルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体が、アルミニウムに換算して2～40重量%のアルミニウム及び／又はアルミニウム化合物を含む特許請求の範囲第9項の焼結体。

14、炭化珪素質成形体に含まれるアルミニウム化合物がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素（A I 4 S i G 4）、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第7～13項いずれかの焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【産業上の利用分野】

本発明は高密度炭化珪素質焼結体に関するものである。

## 【従来の技術】

炭化珪素は従来より硬度が高く、耐摩耗性にすぐれ、熱膨張率が小さく、また分解温度が高く、耐酸化性が大きく、化学的に安定でかつ一般にかなりの電気伝導性を有する有用なセラミックス材料として知られている。この炭化珪素の高密度焼結体は上記の性質に加え、強度が高温まで大きく、耐熱衝撃性にすぐれ、高温構造材料として有望とされ、ガスターイン用をはじめとして種々の用途にその応用が試みられている。

炭化珪素質焼結体はホットプレス焼結、常圧焼結、反応焼結、再結晶、化学的蒸着などの方法によって作製される。これらの方法のなかで工業的に最も有利な方法は常圧焼結法と考えられる。常圧焼結法によればセラミックス材料の或暫ナ一般に用いられるプレス法、泥漿焼成法、押出成形法、射出成形法などの方法により成形することができ、複雑形状品、大寸法品、肉厚品を最も容易に、生産性良く製造することができる。しかもこの方法による製品には反応焼結、再結晶法による製品に比べ高性能が期待できる。

しかし、炭化珪素は共有結合性の強い化合物であるため常圧焼結法の場合、ホットプレス焼結法の場合も、同様であるが、単独では焼結が困難であり、高密度の焼結体を得るためにには何らかの焼結助剤の添加が必要である。

焼結助剤としてはホウ素あるいはホウ素化合物またはアルミニウムあるいはアルミニウム化合物などが知られている。常圧焼結法の場合には、さらに、これらに炭素を添加する。

## 【発明の解決すべき問題点】

しかし、常圧焼結法の場合このような焼結助剤を加えても通常の方法により良好な高性能高密度焼結体を得ることは難し。い、特に焼結時に、焼結助剤4含む炭化珪素質成形体が分解し、やすく、このために成形体が充分に緻密化しないことが問題となる。この問題は、小さな試料成形体を作る場合もそうであるが、複雑形状品、大

寸法量、肉厚品を均質な高密度量としてしかも生産性良く製造しようとする時、特に大きな問題となる。

本発明はアルミニウム及び／又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を常圧焼結する際に成形体が分解し、緻密化が抑制されるのを防止してなる高密度な焼結体を提供するものである。

本発明は焼結助剤としてアルミニウムあるいはアルミニウム化合物を使用する場合に関する。アルミニウム化合物としてはアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムなどが使用できる。これらは酸素を含まないアルミニウム、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素、硼化アルミニウム、リン化タリミニウムと酸素を含まないアルミナの2つに分類される。いずれも普通0.5～5重景重量添加し、酸素を含まない前者の系の場合には炭素を添加することもある。

なお、後者のアルミナを使用する場合については未だ、常圧焼結法により高密度焼結体を得る方法は全く確立されていない。本発明はこの場合にも高密度焼結体を提供するものである。

アルミニウムまたはアルミニウム化合物は焼結助剤として炭化珪素に加えられるが、通常の方法では焼結途中でこのアルミニウムまたはアルミニウム化合物が、蒸発、分解し、成形体から除去され易く、このため緻密化が充分進まず、高密度焼結体が得られにくい。

#### 【問題点を解決するための手段】

この問題点を解決するために種々の試みを行なったところ、アルミニウムまたはアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムを成分として含む雰囲気、すなわちアルミニウム、アルミニウム化合物の1つ又は2つ以上を含む雰囲気のもとで焼成す4嘗とにより、より高密度な焼結体を作ることができることがわかった。この方法によれば成形体から除去されるアルミニウム、またはアルミニウム化合物の量は減少し、組成、組織の安定した高密度焼結体を得ることができる。

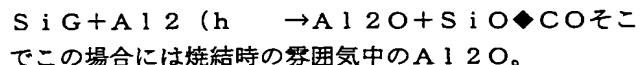
また、一方、炭化珪素自体も炭化珪素質成形体の焼結温度では分解を開始する。すなわち炭化珪素は大気圧下では溶融せず、2000℃以上になると昇華し始め、さらに高温になると炭素と珪素リッチな蒸気に分解する。炭化珪素の高密度焼結体を得るのに必要な成形体の焼結温度は一般に1800～2300℃であり、この高温度域では炭化珪素は昇華1分解をはじめ、Si、Si<sub>2</sub>Oなど

5i<sub>2</sub>Cなどの気体を含む雰囲気中で焼成すれば成形体の炭化珪素の昇華、分解を抑えることができる。しかし実際には炭化珪素の分解は単純ではない、すなわち成形体中に含まれる焼結助剤としてのアルミニウムまたはアルミニウム化合物、あるいは炭化珪素粒表面のシリカ1いは他の不純物あるいは雰囲気中に含まれる微量酸素な

どとの相互反応が起こる。

そこで焼成中における成形体の分解を防止し、より高密度の焼結体を作るためには成形体の分解により発生する気体の平衡蒸気圧以上に雰囲気中のそれらの気体の分圧を保持することが好ましい。

アルミニウム又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を焼結するとき、実際にどのような反応が起こり、どのような気体が発生するかを調べることは難しいが、種々試験をした結果アルミニウム及び／又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムと珪素及び／又は炭素を含む雰囲気のもとで焼成することが高密度でかつ均一な組成、組織を有する焼結体を作る上でより好ましいことがわかった。アルミニウム化合物としてアルミナを使用する場合について説明する。焼結時の成形体の分解は次のような反応が主として起こると考え・らへ) 邊



Si<sub>n</sub>、GOの気体の分圧を、成形体の分解により発生するこれらの気体の平衡蒸気圧以上にすれば成形体の分解が抑制され、より高密度の焼結体が作られる。

次に実施の方法について説明する。

アルミニウムを成分として含む雰囲気、あるいは、アルミニウムと珪素及び／又は炭素を成分として含む雰囲気は焼成炉中にこれら気体を導入あるいは封入して達せられる。アルミニウムを含むガスはAI、AICh、<sup>-1</sup>20、Al<sub>2</sub>Oなどとして、珪素を含むガスはSi、5iC<sub>1</sub>a、EiH<sub>2</sub>、SiOなどとして、炭素を含むガスは炭化水素、GOなどとして導入することができる

通常雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスにこれらの気体を混合して使用される。また別の方法として、これら気体を焼結温度において発生するような粉末あるいは成形体あるいは焼結体を炭化珪素質を本嗜の一一周囲に配しておくことも有効な方法である。

即ち、

(1) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ以上、あるいはこれら粉末からなる成形体から形成されるもの

(2) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ以上及び珪素粉末、珪素化合物粉末、炭素粉末、炭素化合物粉末の1つ以上。

あるいはこれら粉末からなる未焼成の成形体から形成されるもの

(3) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム及びまたはアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を焼結して得られた焼結体から形成されるもの又／よい。

これらの粉末を炭化珪素質成形体の周囲に配す方法とし

ては、該粉末中に成形体を埋設する方法と該粉末を内面に1kg-6ルだ炭素製または炭化珪素製サヤ材中に成形体を載置する方法が考えられる。該粉末中に埋設する方法は成形体の分解をよく抑制し好ましい、しかし大寸法、複雑形状の成形体には不適である。これに対し、該粉末をサヤ材に塗布する方法は種々の形状の製造に適し、また焼結体の表面状態が良好となり該粉末中に埋設する場合と同等の高密度焼結体を得ることができる。粉末塗布の方法においては粉末はアルコール、アセトンなどの有機溶媒あるいは水と混合され泥漿とされサヤ材に塗布されてもよい。

またこの時ポリビニルアルコールなどの結合剤を泥漿に混合することもできる。

粉末埋設、塗布の方法においては粉末として上記したような種々のものを使用できるが好ましいのはアルミニウムまたはアルミニウム化合物粉に炭化珪素粉及び/又は炭素粉を混合した粉末である。この場合、アルミニウムまたはアルミニウム化合物粉としては焼結助剤として用いたものと同じものを使用するこj好ましいが、必ずしも同じものに限られる必要はない。例えは、アルミナを焼結助剤として使用する場合、アルミナを使用する他に、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、炭化アルミニウムなどを使用してもよい、また粉末塗布の場合には炭素粉の代りにフェノール樹脂、ポリメチルフェニレンなどの残炭量の多い高分子芳香族化合物を使用することも便利である。

アルミニウムまたはアルミニウム化合物粉に炭化珪素粉及び/又は炭素粉を配合するときに好ましいアルミニウムまたはアルミニウム化合物の配合量はアルミニウムに換算して2~40重量%である。2%以下では成形体の分解抑制効果が小さく、充分高密度な焼結体が得られない、また40%以上では配合粉末の分解速度が大きくなり、高密度になった場合でも重量減少が大きくなり好ましくない、またアルミニウム、アルミナなどを使用して埋設した場合には成形体へのこれらの液相としての含浸が起り好ましくない。

また、粉末あるいは未焼成の成形体を使用する代りに焼結体を使用することも好ましい。

焼結体としてはアルミニウムまたはアルミニウム化合物を含む炭化珪素質焼結体を使用するのが便利である。この場合には焼成しようとする成形体と同質の焼結体にて成形体を囲み使用することが好ましいが、異質のものでもよい、焼結体を用いる場合には、粉末あるいは未焼成の成形体を使用する場合に比べて重量に対する表面積が小さいためその分解速度が小さくなり長時間成形体の周囲の雰囲気を良好な状態に効果的に保つことができ、長時間の焼成が必要な場合に適する。

以上常圧焼成法による場合について述べてきたが、本発明はホットプレス法の場合にも勿論適用することができる。

## [実施例]

炭化珪素粉末としては市販の純度88%、粒径1ミクロン以下のものを用いた。この炭化珪素粉末(脆j助剤を第1表に示す配合割合にて配合し、プラスチックス製ポートに入れ、プラスチックス製ポールによりアセトンの存在下で充分混合した0次いでこれを乾燥し、機械プレスにより300kg/cm<sup>2</sup>で成形し20X20X4mmの成形体を得た0次にこれを抵抗加熱炉により第1表に示す各種の雰囲気条件により2000℃にて1時間焼成した。

以上の結果、比較例に示した通常の方法による場合に比べ、本発明の方法による場合には高密度の炭化珪素質焼結体が得られることがわかる。

## 本1 比較例

本2 焼結温度は得られた焼結体の理論密度に対する相対密度

木3 A12O3が成形体に含浸され不良本4 カーボン換算量

## 第1表において

## 20 雰囲気条件

なし: 成形体を容器なしで炉中に設置

埋設: 成形体を、方式の右欄の種類、配合量よりなる混合(または単独)粉末中

に埋設

塗布: 炭素容器内面に上記の混合(または単独)粉末にエチルアルコールを加え

た泥漿を塗布し、乾燥後この中に成形

体を12、塗布厚みは約0.5mm+

成形体二上記の混合粉末よりなる未焼成成形体容器中に

30 成形体を蔵置

訂正有り

⑩日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

## ⑫公開特許公報 (A) 昭61-106459

⑬Int.Cl. 4

C 04 B 35/56

識別記号

101

序内整理番号

7158-4G

⑭公開 昭和61年(1986)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 高密度の炭化珪素質焼結体

⑯特 願 昭60-128329

⑰出 願 昭55(1980)7月17日

⑱特 願 昭55-96828の分割

⑲発明者 鈴木 恵一郎 横浜市港北区太尾町405

⑲発明者 小野 拓郎 横浜市旭区白根町1312-101

⑲発明者 藤原 伸広 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑲出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑲代理人 弁理士 元橋 賢治 外1名

## 明細書

## 1.発明の名称

高密度の炭化珪素質焼結体

## 2.特許請求の範囲

1.アルミニウム及び/又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムを成分として含む雰囲気のもとで焼成してなることを特徴とする高密度炭化珪素質焼結体。

2.雰囲気が不活性ガスを含む特許請求の範囲第1項の焼結体。

3.雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第1項又は第2項の焼結体。

4.アルミニウム化合物粉末がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al<sub>2</sub>SiC<sub>4</sub>)、酸化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第1~5項いずれかの焼結体。

ム炭化珪素(Al<sub>2</sub>SiC<sub>4</sub>)、酸化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第3項の焼結体。

5.アルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体が、アルミニウムに換算して2~40重量%のアルミニウム及び/又はアルミニウム化合物を含む特許請求の範囲第3項の焼結体。

6.炭化珪素質成形体に含まれるアルミニウム化合物がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al<sub>2</sub>SiC<sub>4</sub>)、酸化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第1~5項いずれかの焼結体。

7.雰囲気がアルミニウムと珪素及び/又は炭素を成分として含む雰囲気である特許請求の範

## 特開昭61-106459 (2)

図第1項の焼結体。

8. 空気気が不活性ガスを含む特許請求の範囲第7項の焼結体。
9. 空気気が炭化珪素質成形体の周囲に覆されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末と珪素粉末、珪素化合物粉末、炭素粉末、炭素化合物粉末から選ばれる1つ又は2つ以上の粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第7項又は第8項の焼結体。
10. アルミニウム化合物粉末がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素( $Al_4SiC_4$ )、炭化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項の焼結体。
11. 硅素化合物粉末が炭化珪素、シリカ、一酸化珪素から選ばれる1つ又は2つ以上である特

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は高密度炭化珪素質焼結体に関するものである。

## 【従来の技術】

炭化珪素は従来より硬度が高く、耐摩耗性にすぐれ、熱膨張率が小さく、また分解温度が高く、耐酸化性が大きく、化学的に安定でかつ一般にかなりの電気伝導性を有する有用なセラミックス材料として知られている。この炭化珪素の高密度焼結体は上記の性質に加え、強度が高温まで大きく、耐熱衝撃性にすぐれ、高温構造材料として有望とされ、ガスター・ビン用をはじめとして種々の用途にその応用が試みられている。

炭化珪素質焼結体はホットプレス焼結、常圧焼結、反応焼結、再結晶、化学的蒸着などの方法によって作製される。これらの方法のなかで工業的に最も有利な方法は常圧焼結法と考えられる。常圧焼結法によればセラミックス材料の

許請求の範囲第9項の焼結体。

12. 炭素化合物がフェノール樹脂、ポリメチルフェニレンなどの高分子芳香族化合物から選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項の焼結体。
13. アルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは成形体を焼結して得られる焼結体が、アルミニウムに換算して2~40重量%のアルミニウム及び/又はアルミニウム化合物を含む特許請求の範囲第9項の焼結体。
14. 炭化珪素質成形体に含まれるアルミニウム化合物がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素( $Al_4SiC_4$ )、炭化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第7~13項いずれかの焼結体。

成形<sup>1</sup>一般に用いられるプレス法、泥型焼込法、押出成形法、射出成形法などの方法により成形することができ、複雑形状品、大寸法品、肉厚品を最も容易に、生産性良く製造することができる。しかもこの方法による製品には反応焼結、再結晶法による製品に比べ高性能が期待できる。

しかし、炭化珪素は共有結合性の強い化合物であるため常圧焼結法の場合、ホットプレス焼結法の場合も同様であるが、単独では焼結が困難であり、高密度の焼結体を得るために何らかの焼結助剤の添加が必要である。焼結助剤としてはホウ素あるいはホウ素化合物またはアルミニウムあるいはアルミニウム化合物などが知られている。常圧焼結法の場合には、さらに、これらに炭素を添加する。

## 【発明の解決すべき問題点】

しかし、常圧焼結法の場合このような焼結助剤を加えても通常の方法により良好な高性能高密度焼結体を得ることは難しい。特に焼結時

## 特開昭61-106459 (3)

に、焼結助剤を含む炭化珪素質成形体が分解しやすく、このために成形体が充分に緻密化しないことが問題となる。この問題は、小さな試料成形体を作る場合もそうであるが、複雑形状品、大寸法品、肉厚品を均質な高密度品としてしかも生産性良く製造しようとする時、特に大きな問題となる。

本発明はアルミニウム及び/又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を常圧焼結する際に成形体が分解し、緻密化が抑制されるのを防止してなる高密度な焼結体を提供するものである。

本発明は焼結助剤としてアルミニウムあるいはアルミニウム化合物を使用する場合に関する。アルミニウム化合物としてはアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素、碳化アルミニウム、リン化アルミニウムなどが使用できる。これらは酸素を含まないアルミニウム、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素、碳化ア

を含む雰囲気のもとで焼成する<sup>1</sup>とにより、より高密度な焼結体を作ることができることがわかった。この方法によれば成形体から除去されるアルミニウム、またはアルミニウム化合物の量は減少し、組成、組織の安定した高密度焼結体を得ることができる。

また、一方、炭化珪素自体も炭化珪素成形体の焼結温度では分解を開始する。すなわち炭化珪素は大気圧下では溶融せず、2000°C以上になると昇華し始め、さらに高温になると炭素と珪素リッチな蒸気に分解する。炭化珪素の高密度焼結体を得るのに必要な成形体の焼結温度は一般に1800~2300°Cであり、この高温度域では炭化珪素は昇華、分解をはじめ、Si, Si<sub>2</sub>Cなどの気体を発生する。そこで炭化珪素成形体をSi, Si<sub>2</sub>Cなどの気体を含む雰囲気中で焼成すれば成形体の炭化珪素の昇華、分解を抑えることができる。しかし実際には炭化珪素の分解は単純ではない。すなわち成形体中に含まれる焼結助剤としてのアルミニウムまたはアルミニウム化

ルミニウム、リン化アルミニウムと酸素を含まないアルミナの2つに分類される。いずれも普通0.5~5重量%を添加し、酸素を含まない前者の系の場合には炭素を添加することもある。なお、後者のアルミナを使用する場合については未だ、常圧焼結法により高密度焼結体を得る方法は全く確立されていない。本発明はこの場合にも高密度焼結体を提供するものである。

アルミニウムまたはアルミニウム化合物は焼結助剤として炭化珪素に加えられるが、通常の方法では焼結途中でこのアルミニウムまたはアルミニウム化合物が、蒸発、分解し、成形体から除去され易く、このため緻密化が充分進まず、高密度焼結体が得られにくい。

## 【問題点を解決するための手段】

この問題点を解決するために種々の試みを行なったところ、アルミニウムまたはアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムを成分として含む雰囲気、すなわちアルミニウム、アルミニウム化合物の1つ又は2つ以上

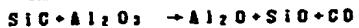
を含む炭化珪素粒表面のシリカ層あるいは他の不純物あるいは雰囲気中に含まれる微量酸素などとの相互反応が起こる。

そこで焼成中における成形体の分解を防止し、より高密度の焼結体を作るためには成形体の分解により発生する気体の平衡蒸気圧以上に雰囲気中のそれらの気体の分圧を保持することが好ましい。

アルミニウム又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を焼結するとき、実際にどのような反応が起こり、どのような気体が発生するかを調べることは難しいが、種々試験をした結果アルミニウム及び/又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムと珪素及び/又は炭素を含む雰囲気のもとで焼成することが高密度かつ均一な組成、組織を有する焼結体を作る上でより好ましいことがわかった。アルミニウム化合物としてアルミナを使用する場合について説明する。焼結時の成形体の分解は次のような反応が主として起こると考え

## 特開昭61-106459 (4)

られると



そこでこの場合には焼結時の雰囲気中の  $Al_2O$ 、  $SiO$ 、  $CO$  の気体の分圧を、成形体の分解により発生するこれらの気体の平衡蒸気圧以上にすれば成形体の分解が抑制され、より高密度の焼結体が作られる。

次に実施の方法について説明する。

アルミニウムを成分として含むガス、あるいは、アルミニウムと珪素及び/又は炭素を成分として含むガスは焼成炉中にこれら気体を導入あるいは封入して導せられる。アルミニウムを含むガスは  $Al$ 、  $AlCl_3$ 、  $Al_2O$ 、  $AlO$  などとして、珪素を含むガスは  $Si$ 、  $SiCl_4$ 、  $SiH_4$ 、  $SiO$  などとして、炭素を含むガスは炭化水素、  $CO$  などとして導入することができる。通常雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスにこれらの気体を混合して使用される。また別の方法として、これら気体を焼結温度において発生するような粉末あるいは成形体あるいは焼結体

方法と該粉末を内面に塗布した炭素製または炭化珪素製サヤ材中に成形体を配置する方法が考案される。該粉末中に埋設する方法は成形体の分解をよく抑制し好ましい。しかし大寸法、複雑形状の成形体には不適である。これに対し、該粉末をサヤ材に塗布する方法は種々の形状の製造に適し、また焼結体の表面状態が良好となり該粉末中に埋設する場合と同等の高密度焼結体を得ることができる。粉末塗布の方法においては粉末はアルコール、アセトンなどの有機溶媒あるいは水と混合され泥漿とされサヤ材に塗布されてもよい。

またこの時ポリビニルアルコールなどの結合剤を泥漿に混合することもできる。

粉末埋設、塗布の方法においては粉末として上記したような種々のものを使用できるが好ましいのはアルミニウムまたはアルミニウム化合物粉に炭化珪素粉及び/又は炭素粉を混合した粉末である。この場合、アルミニウムまたはアルミニウム化合物粉としては焼結助剤として用

を炭化珪素質成形体の周囲に配しておくことも有効な方法である。

即ち、

(1) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ以上、あるいはこれら粉末からなる成形体から形成されるもの

(2) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ以上及び珪素粉末、珪素化合物粉末、炭素粉末、炭素化合物粉末の1つ以上、あるいはこれら粉末からなる未焼成の成形体から形成されるもの

(3) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム及びまたはアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を焼結して得られた焼結体から形成されるもの。

これらの粉末を炭化珪素質成形体の周囲に配す方法としては、該粉末中に成形体を埋設する

いたものと同じものを使用することが好ましいが、必ずしも同じものに限られる必要はない。例えば、アルミナを焼結助剤として使用する場合、アルミナを使用する他に、水酸化アルミニウム、炭化アルミニウム、炭化アルミニウムなどを使用してもよい。また粉末塗布の場合には炭素粉の代りにフェノール樹脂、ポリメチルフェニレンなどの残炭量の多い高分子芳香族化合物を使用することも便利である。

アルミニウムまたはアルミニウム化合物粉に炭化珪素粉及び/又は炭素粉を配合するときに好ましいアルミニウムまたはアルミニウム化合物の配合量はアルミニウムに換算して2~40重量%である。2%以下では成形体の分解抑制効果が小さく、充分高密度な焼結体が得られない。また40%以上では配合粉末の分解速度が大きくなり、高密度になった場合でも重量減少が大きくなり好ましくない。またアルミニウム、アルミナなどを使用して埋設した場合には成形体へのこれらの液相としての含浸が起こり好ま

## 特開昭61-106459 (5)

しくない。

また、粉末あるいは未焼成の成形体を使用する代りに焼結体を使用することも好ましい。

焼結体としてはアルミニウムまたは及びアルミニウム化合物を含む炭化珪素質焼結体を使用するのが便利である。この場合には焼成しようとする成形体と同質の焼結体にて成形体を囲み使用することが好ましいが、異質のものでもよい。焼結体を用いる場合には、粉末あるいは未焼成の成形体を使用する場合に比べて重量に対する表面積が小さいためその分解速度が小さくなり長時間成形体の周囲の雰囲気を良好な状態に効率的に保つことができ、長時間の焼成が必要な場合に適する。

以上常圧焼成法による場合について述べてきたが、本発明はホットプレス法の場合にも勿論適用することができる。

## 【実施例】

炭化珪素粉末としては市販の純度88%、粒径1ミクロン以下のものを用いた。この炭化珪素

粉末に焼結助剤を第1表に示す配合割合にて配合し、プラスチックス製ボットに入れ、プラスチックス製ボールによりアセトンの存在下で充分混合した。次いでこれを乾燥し、機械プレスにより300kg/cm<sup>2</sup>で成形し20×20×4mmの成形体を得た。次にこれを抵抗加熱炉により第1表に示す各種の雰囲気条件により2000℃にて1時間焼成した。

以上の結果、比較例に示した通常の方法による場合に比べ、本発明の方法による場合には高密度の炭化珪素質焼結体が得られることがわかる。

第1表

| No.  | 焼結助剤                           | 配合量 (重量%) | 方式  | 型                              | 焼結条件 | 配合量 (重量%) | 焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------|--------------------------------|-----------|-----|--------------------------------|------|-----------|---------------------------|
|      |                                |           |     |                                |      |           |                           |
| 1-1  | Al                             | 2         | なし  | -                              | -    | 79.2      |                           |
| 2    | Al                             | 2         | 埋設  | AlN                            | 40   | 88.4      |                           |
| 3    | Al                             | 2         | 焼成  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20   | 94.7      |                           |
| 4    | Al                             | 2         | 成形体 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10   | 85.3      |                           |
| 5    | Al                             | 2         | 焼結体 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 85   | 88.2      |                           |
| 6-1  | AlN                            | 2         | なし  | -                              | -    | 77.6      |                           |
| 7    | AlN                            | 4         | 埋設  | AlN                            | 30   | 97.1      |                           |
| 8    | AlN                            | 4         | 埋設  | AlN                            | 1    | 80.2      |                           |
| 9-1  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2         | なし  | -                              | -    | 78.5      |                           |
| 10   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 埋設  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100  | 95.1      |                           |
| 11-1 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | なし  | -                              | -    | 70.3      |                           |
| 12   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 埋設  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100  | -         |                           |
| 13   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 埋設  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20   | 88.2      |                           |
| 14   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 埋設  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1    | 91.0      |                           |
| 15   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 焼成  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100  | 85.1      |                           |
| 16   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 焼成  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30   | 97.6      |                           |
| 17   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 焼成  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1    | 89.9      |                           |
| 18   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 焼成  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 40   | 85.6      |                           |
| 19   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 焼成  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30   | 87.0      |                           |
| 20   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4         | 焼成  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50   | 84.3      |                           |

特開昭61-106459 (6)

- 本1 比較例
- 本2 焼結温度は得られた焼結体の理論密度に対する相対密度
- 本3  $Al_2O_3$  が成形体に含浸され不良
- 本4 カーボン換算量

第1表において

雰囲気条件

なし：成形体を容器なしで炉中に設置  
 埋設：成形体を、方式の右欄の種類、混合量よりなる混合（または単独）粉末中に埋設

捺布：炭素容器内面に上記の混合（または単独）粉末にエチルアルコールを加えた泥漿を捺布し、乾燥後この中に成形体を載置、塗布厚みは約0.5mm

成形体：上記の混合粉末よりなる未焼成成形体容器中に成形体を載置

焼結体：上記の混合粉末よりなる焼結体容器中に成形体を載置

代理人 元橋賢治外1名



## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和60年特許願第128329号(特開昭61-106459号,昭和61年5月24日発行 公開特許公報61-1065号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 (1)

| Int.C1.    | 識別記号 | 庁内整理番号  |
|------------|------|---------|
| C04B 35/56 | 101  | 7158-4G |

## 手続補正書

昭和62年5月30日

特許庁長官 聞

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第128329号

## 2. 発明の名称

高密度炭化珪素質焼結体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名称 (004) 旭硝子株式会社

## 4. 代理人

〒105

住所 東京都港区虎ノ門一丁目11番7号

氏名弁理士(8864) 桑村英

## 5. 補正令の日付

日 免補正

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

## 7. 補正の対象

明細書の発明の名稱の範

明細書の特許請求の範囲の範

明細書の発明の詳細を説明の範



## 8. 補正の内容

- 1) 発明の名稱を「高密度炭化珪素質焼結体の製造方法」に補正する。
- 2) 特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。
- 3) 第5頁第3行および第7頁第11行の「焼結体」をそれぞれ「焼結体の製造方法」に補正する。
- 4) 第7頁第14行および第8頁第16行の「化合物」をそれぞれ「化合物(ただしアルミナを除く)」に補正する。
- 5) 第7頁第15行の「アルミナ」を削除する。
- 6) 第7頁第18行~第8頁第8行を「まないものが多く、いずれも普通0.5~5質量%を添加し、成形を含まない場合には炭素を添加することもある。」に補正する。
- 7) 第11頁第7行を「が作られる。アルミナ以外のアルミニウム化合物あるいはアルミニウムを使用する場合にも類似の現象が起きていると考えられる。」に補正する。
- 8) 第14頁第8行の「よい。」を「よい加くである。」に補正する。
- 9) 第16頁第12行を「る。なお第1表においてNo.12~20は参考例である。」に補正する。

以上

## 別紙

## 特許請求の範囲

1. アルミニウム及び/又はアルミニウム化合物(ただしアルミナを除く)を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムを成分として含む還元ガスのものとで焼成してなることを特徴とする高密度炭化珪素質焼結体の製造方法。
2. 還元ガスが不活性ガスを含む特許請求の範囲第1項の製造方法。
3. 還元ガスが炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第1項又は第2項の製造方法。
4. アルミニウム化合物粉末がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al<sub>4</sub>SiC<sub>6</sub>)、碳化アルミニウム、

— —

リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第3項の製造方法。

5.アルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体が、アルミニウムに換算して2~40重量%のアルミニウム及び/又はアルミニウム化合物を含む特許請求の範囲第3項の製造方法。

6.炭化珪素質成形体に含まれるアルミニウム化合物が窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>)、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第1~5項いずれか一の製造方法。

7.雰囲気がアルミニウムと珪素及び/又は炭素を成分として含む雰囲気である特許請求の範囲第1項の製造方法。

8.雰囲気が不活性ガスを含む特許請求の範囲第

フェニレンなどの高分子芳香族化合物から選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項の製造方法。

13.アルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体が、アルミニウムに換算して2~40重量%のアルミニウム及び/又はアルミニウム化合物を含む特許請求の範囲第9項の製造方法。

14.炭化珪素質成形体に含まれるアルミニウム化合物が窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>)、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第7~13項いずれか一の製造方法。

7項の製造方法。

9.該四気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウム化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末と珪素粉末、珪素化合物粉末、炭素粉末、炭素化合物粉末から選ばれる1つ又は2つ以上の粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第7項又は第8項の製造方法。

10.アルミニウム化合物粉末がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>)、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項の製造方法。

11.珪素化合物粉末が炭化珪素、シリカ、一酸化珪素から選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項の製造方法。

12.炭素化合物がフェノール樹脂、ポリメチル

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**